

*Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství*

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zadání bakalářské práce

Student:

Rostislav Duda

Studijní program:

B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911R030 Technické materiály

Téma:

Studium vlivu distribuce velikosti zrn amorfního SiO₂ na kinetiku
slinování

Study of particle-size distribution of amorphous SiO₂: effect on sintering
kinetics

Zásady pro vypracování:

- 1) Úvod
- 2) Popis procesu slinování
- 3) Základní charakteristiky amorfního SiO₂ a jeho průmyslové využití
- 4) Stanovení difuzních toků a reakční rychlostí pro různé distribuce zrn
- 5) Realizace experimentu
- 6) Statistické vyhodnocení pevnosti v ohybu u zkušebních těles podléhajících různému počtu výpalu
- 7) Metalografické hodnocení
- 8) Diskuse
- 9) Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- 1) Bethers, U. et al.: Mathematical Modelling of Sintering of SiO₂ Crucibles. Inter.Sci. Colloquium. Riga, 2006.
- 2) Nuccio, L.: Diffusion of small molecules in amorphous SiO₂: effect on the properties of the material and on its point defects. Ministero dell' Università della Ricerca, Palermo, 2009.
- 3) Reiterer, M.W., Ewsuk, K.G.: An Analysis of Four Different Approaches to Predict and Control Sintering. The American Ceram. Soc., 92(7), 1419 - 1427, Minnesota, 2009.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.**

Datum zadání: 30.11.2011

Datum odevzdání: 18.05.2012

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 5. Obsah BP |
| 2. Zásady pro vypracování BP | 6. Textová část BP |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy |

ad 1) Titulním listem je originál zadání BP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah BP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí naně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné,

jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 7) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto: nahoře:

*Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra*

uprostřed:

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

dole:

Rok

Jméno a příjmení

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Bakalářská práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2011/2012.

Ostrava 30. 11. 2011

Prof. Ing. Eudovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 14. 8. 2012

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. Ing. Zdeňku Jonšovi, CSc. za ochotu, věnovaný čas a cenné rady, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce.

Abstrakt

Práce je zaměřena na strukturní a mechanické vlastnosti amorfního SiO_2 , zvaného *silika*, ve vztahu k technologii přípravy. Tento materiál má široké využití v mnoha oblastech moderních technologií, zasahující od telekomunikační techniky až po mikroelektroniku. Navíc, díky její jednoduché struktuře, byla silika vždy považována za modelový systém pro studii vlastností amorfních materiálů.

Experimentální část je věnována studiu vlivu distribuce velikosti zrn amorfního SiO_2 na kinetiku slinování. Experiment byl realizován provedením jednoho, dvou, tří, resp. čtyř výpalů u identických zkušebních těles ze siliky. Dále bylo provedeno statistické vyhodnocení pevnosti v ohybu u zkušebních těles podléhajících různému počtu výpalů. Na lomových plochách bylo provedeno metalografické stanovení struktury.

Klíčová slova: amorfní SiO_2 ; silika; slinování; difuze

Abstract

This work is focused on structural and mechanical properties of amorphous SiO_2 called *silica*. One of the reasons for the attention devoted to this material is its widespread use in many fields of modern technologies, ranging from telecommunications to microelectronics. Moreover, due to its simple structure, silica has always been considered a model system for study of the properties of amorphous materials.

An experimental section is devoted to study of particle-size distribution of amorphous SiO_2 : effects on sintering kinetics. Realization of an experiment by carrying out several firing cycles of identical test bars made from fused silica. In the next step statistical evaluation of modulus of rupture of the test bars (fired in different number of firing cycles) was done. Metallographic evaluation of failure surface structure has been done finally.

Key words: amorphous SiO_2 ; silica; sintering; diffusion

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Slinování	9
2.1.1. Slinování v tuhém stavu – jednosložkový systém	9
2.1.1.1. Mechanismy přenosu hmoty	10
2.1.1.2. Stadia slinování	15
2.1.1.3. Struktura pórů v procesu slinování	17
2.1.1.4. Slinovací diagramy	18
2.1.1.5. Vliv lisování na proces slinování	19
2.1.2. Slinování v tuhém stavu – vícesložkový systém	20
2.1.3. Slinování za vzniku kapalné fáze	20
2.1.4. Aktivované slinování	21
2.1.5. Selektivní laserové slinování	23
2.1.6. Matematické modelování slinování tavných nádob z SiO_2	23
2.2. Amorfni SiO_2 : struktura a bodové poruchy	24
2.3. Difuze v pevných látkách	26
2.4. Difuze a reakce	29
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1. Realizace experimentu	31
3.2. Statistické vyhodnocení pevnosti v ohybu	31
3.3. Metalografické hodnocení	33
4. ZÁVĚR	35
5. LITERATURA	36

1. ÚVOD

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku amorfního SiO_2 , zvaného *silika*. Tento materiál byl předmětem obrovského zájmu a intenzivních studií po několika desetiletích. Jeden z důvodů tohoto zájmu o tento materiál je široké využití v mnoha oblastech moderních technologií, zasahující od telekomunikační techniky až po mikroelektroniku. Navíc, díky její jednoduché struktuře, byla silika vždy považována za modelový systém pro studii vlastností amorfních materiálů.

Práce se také zabývá problematikou slinování, které je důležitou fází při výrobě keramiky. Slinováním získávají částice látky finální tvar a vlastnosti. Většina vědců a inženýrů si uvědomuje důležitost zhutňování kompaktního tělesa (green body) během slinování, nicméně dosažení žádané mikrostruktury je rovněž důležité pro většinu aplikací. Obecně pro mnoho pokročilých keramických aplikací je žádoucí homogenní, jemnozrnná slinovaná mikrostruktura o vysoké hustotě.

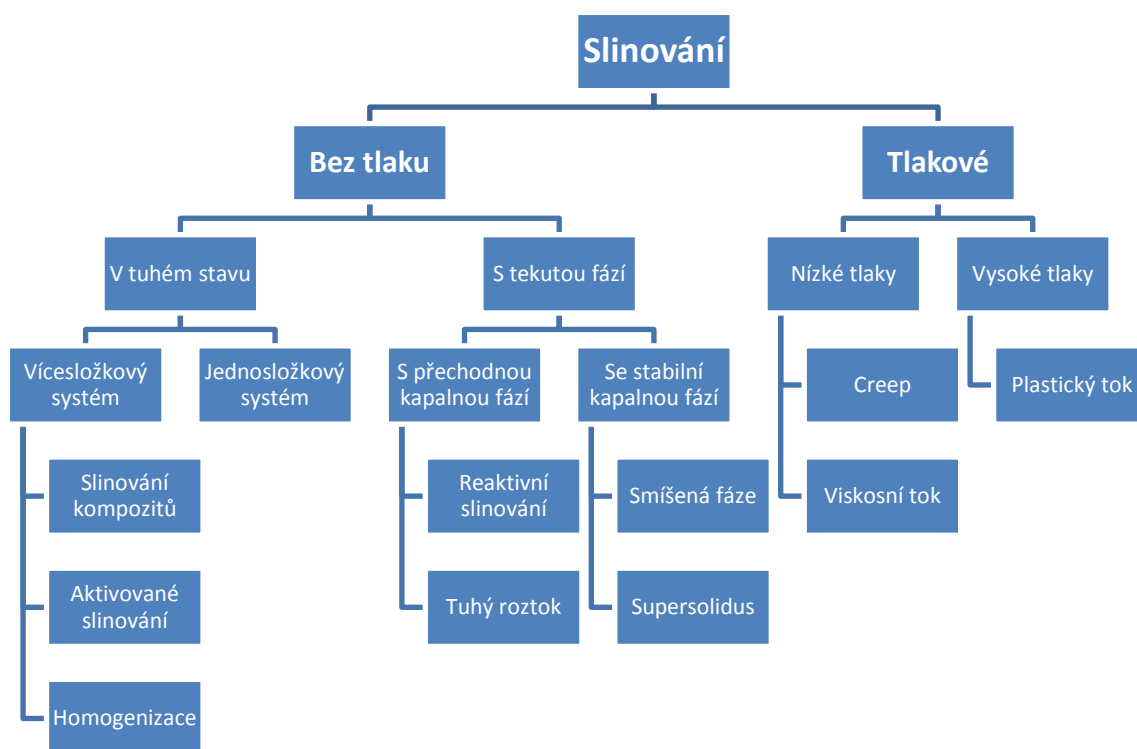
Zhutňování a vývoj mikrostruktury se odehrává během slinování přeskupením a změnou tvaru jednotlivých částic v kompaktním tělese, které je vystaveno zvýšené teplotě a/nebo tlaku. Během tohoto procesu se k sobě přibližují těžiště jednotlivých částic a těleso se smršťuje.

Experimentální část je věnována studiu vlivu distribuce velikosti zrn amorfního SiO_2 na kinetiku slinování.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Slinování

Slinování je proces, při kterém dochází k samovolnému zpevnění disperzních látek za zvýšené teploty. Tento proces je obvykle doprovázen objemovou kontrakcí a zhutňováním, to je snížením pórovitosti. Výsledkem je polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny. Slinování může probíhat v tuhém stavu nebo s tekutou fází [1]. Slinování můžeme charakterizovat jako difúzní pochod při homologických teplotách 0,65 až 0,8 složky s nejvyšší teplotou tavení. Cílem je dosažení požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností jako jsou pevnost, tažnost, tvrdost a elektrická vodivost [2]. Podmínky slinování jsou ovlivňovány teplotou, časem, prostředím a druhem slinování. Přehled slinovacích procesů je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1 Přehled slinovacích procesů

2.1.1. Slinování v tuhém stavu – jednosložkový systém

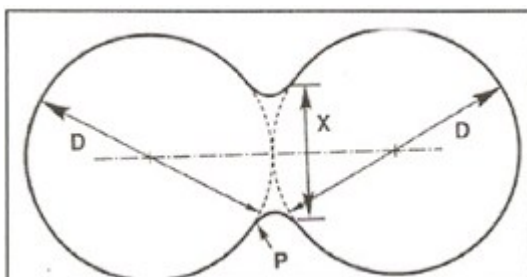
Strukturní změny spojené s růstem krčku během slinování závisí na transportních mechanismech. Významnou roli hrají především difúzní procesy, které jsou podmíněny koncentrací.

trací vakancí. Závislost počtu vakancí a počtu atomů s dostatečnou energií k jejich přemístění do vakantních poloh na teplotě vyjadřuje Arrheniova rovnice (1)

$$N/N_0 = \exp(-E/RT) \quad (1)$$

kde N/N_0 je poměr aktivovaných atomů nebo dostupných vakantních poloh k celkovému počtu atomů, E je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota.

Dalším kritériem procesu slinování je poměr velikosti krčku X/D , který je znázorněn na Obr. 2.



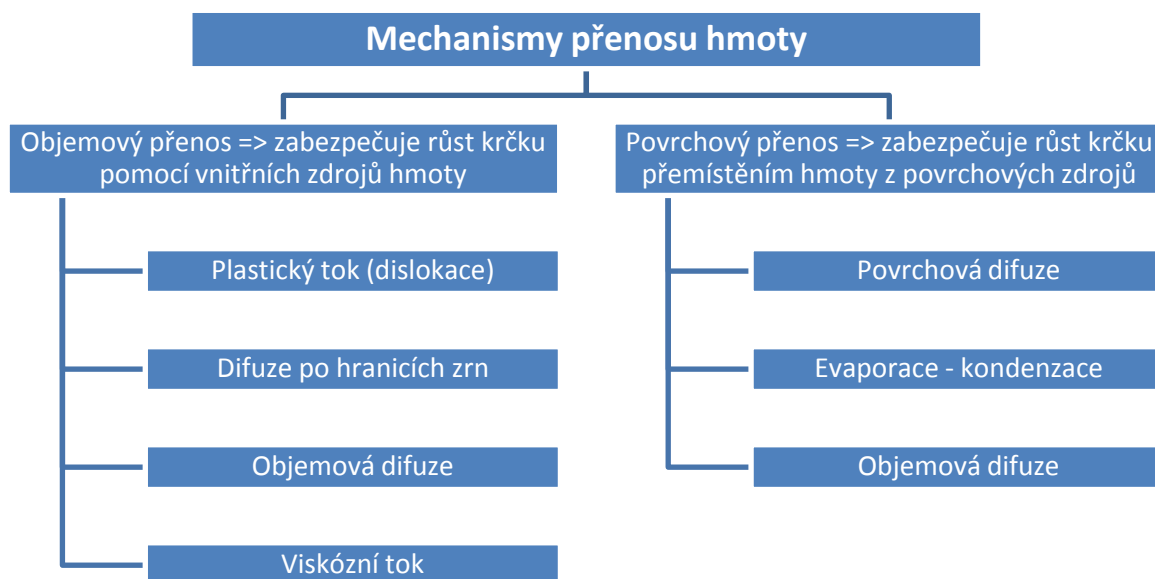
Obr. 2 Poměr velikosti krčku

Hnací silou slinování v tuhém stavu je snížení volné energie systému, které je výsledkem:

- snížení specifické povrchové plochy v důsledku růstu kontaktních ploch mezi částicemi
- snížení objemu pórů nebo sferoidizace pórů
- eliminace nerovnovážené koncentrace mřížkových defektů (bodové poruchy, dislokace) v prášku
- eliminace nerovnovážných stavů díky vzájemné rozpustnosti (homogenizace koncentračních gradientů) nebo chemické reaktivitě, charakterizované volnou energií roztoku nebo respektive tvorbou sloučenin

2.1.1.1. Mechanismy přenosu hmoty

V procesu slinování je uplatněno více mechanismů pro přenos hmoty, kterými se vytváří jednotlivé kontakty, dochází k jejich růstu a snižování celkové pórovitosti. Přehled mechanismů přenosu hmoty je znázorněn na Obr. 3.



Obr. 3 Přehled mechanismů přenosu hmoty

Viskózní tok

U amorfních materiálů se viskozita snižuje s rostoucí teplotou. To znamená, že se snižující viskozitou dochází k zrychlování procesu slinování. V případě aplikace externího napětí se rychlost slinování zvýší úměrně k aplikovanému napětí. Nad limitovanou teplotní oblastí se viskozita materiálu mění s teplotní závislostí (aproximace):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(Q/kT) \quad (2)$$

Kde η je viskozita, Q je aktivační energie odpařování, k je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota. Během první fáze izotermického slinování roste průměr krčku X mezi částicemi o průměru D úměrně odmocnině času:

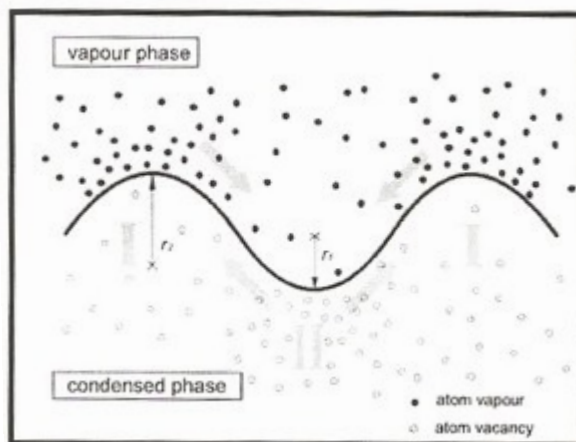
$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = (3 \cdot \gamma \cdot t) / (D \cdot \eta) \quad (3)$$

kde γ je povrchová energie.

Evaporace - kondenzace

Mechanismus přenosu hmoty odpařením vede během slinování k přemístění atomů umístěných na povrchu částice, přičemž nedochází ke zhuštění. K odpaření dochází na povrchu, kde transport nastává přes oblast póru a vede ke kondenzaci na blízkém povrchu. Výsledkem je redukce celkové povrchové plochy po určité době, tím jak spoje mezi dotýkajícími

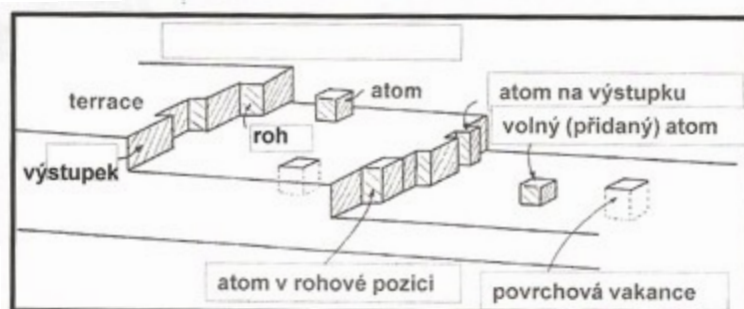
se částicemi rostou, přičemž nedochází ke změně vzdálenosti mezi středy částic. Tento mechanismus je znázorněn na Obr. 4.



Obr. 4 Mechanismus přenosu hmoty Evaporace – kondenzace

Povrchová difuze

Povrch krystalických látek není obvykle hladký a to z důvodu výskytu různých defektů, jakou jsou stupně, vakance, přidané atomy nebo smyčky. Princip povrchové difuze je založen na pohybu atomů mezi místy defektů. Počet těchto míst i pohyb atomů lze charakterizovat jako tepelně aktivovaný proces. Je nutné také vzít v úvahu krystalografickou orientaci. Některé orientace jsou příznivější pro difuzi. Typy defektů jsou znázorněny na Obr. 5.



Obr. 5 Typy povrchových defektů

Množství povrchových defektů a snadnost pohybu atomů ovlivňuje rychlost povrchové difuze. Ve srovnání s ostatními mechanismy přenosu zpravidla platí, že aktivační energie povrchové difuze je nižší než u ostatních mechanismů přenosu a je iniciována při nižších teplotách. Migrace atomů na povrchu pórů pramení z oblasti nízkého zakřivení do oblasti s vysokým zakřivením, zatímco je pór „tažen“ pohybující se hranici zrna. Pokles rychlosti povrchové difuze může být způsoben snížením povrchové oblasti v důsledku tvorby slinovacích vazeb nebo spotřebováním všech povrchových defektů struktury.

Objemová difuze

Objemová nebo mřížková difuze je založena na pohybu vakancí přes krystalovou strukturu. Rychlost objemové difuze je ovlivněna:

- a) teplotou, která určuje rovnovážnou koncentraci vakancí
- b) chemickým složením
- c) zakřivením povrchu (nebo tlakem)

Hmota teče do oblasti krčku následkem rozdílu koncentrace vakancí ve slinované struktuře. Čím více je povrch zakřivený, tím menší jsou poloměry, a tím větší je odchýlení od rovnováhy. Odhad koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem vyjadřuje rovnice (4)

$$C = C_0 (1 - \gamma\Omega/kT(R_1^{-1} + 1/R_2^{-1})) \quad (4)$$

kde C_0 je rovnovážná koncentrace vakancí, Ω je objem atomů, γ je povrchová energie, k je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota, R_1 a R_2 jsou poloměry. Pro konkávní povrch je koncentrace vakancí vyšší než rovnovážná, zatímco pro konvexní povrch je nižší. Během slinování je povrch částice konvexní a spoj částic (krček) konkávní. Z toho vyplývá existence přirozeného gradientu koncentrace vakancí, který vede k toku hmoty do krčku. Rychlost slinování vyjadřuje rovnice (5) na základě 1. Fickova zákona:

$$J = -D_v(dC/dx) \quad (5)$$

kde D_v je difuzivita, dC je změna koncentrace vakancí na vzdálenosti dx . Ke slinování přispívají tři hlavní způsoby difuze vakancí:

- a) adheze, což je pohyb vakancí z povrchu krčku přes vnitřek částice s následným výstupem u povrchu částice. Výsledkem je depozice hmoty na povrchu krčku. U tohoto způsobu nedochází ke zhuštění nebo smrštění.
- b) zhuštění, které zahrnuje tok vakancí z hranice zrn k povrchu krčku. Tento proces vyvolává smrštění a zhuštění. Vrstva atomů se pohybuje směrem od spoje mezi částicemi, což dovoluje jejich středům, aby se v průběhu růstu spoje přiblížily.
- c) šplh dislokací, kde vakance mohou být emitovány a anihilovány dislokacemi prostřednictvím šplhu dislokací. Zhuštění nastává, když zdroj vakancí není na povrchu. Tento proces vyžaduje součinné působení vakancí a dislokací, přičemž nastává během ohřevu a je aktivní zejména v lisovaných prášcích.

U sloučenin je rozhodujícím faktorem, který kontroluje počet vakancí, stechiometrie, což je celkový tok prostřednictvím objemové difuze, který je dán kombinovaným působením tepelně vyvolaných vakancí a vakancí indukovaných ztrátou stechiometrie. Princip gradientu koncentrace vakancí v důsledku rozdílné velikosti sousedních pórů spočívá v tom, že velké póry se stávají anihilátory, malé póry zdrojem vakancí, což vede k progresivnímu hrubnutí velkých pórů a eventuální eliminaci malých pórů. Je potřeba zachovat anihilátory (hranice zrn), aby se zabránilo této formě hrubnutí pórů během pozdějších stádií slinování.

Difuze po hranicích zrn

Je poměrně významná pro zhuštění většiny kovů a mnoho sloučenin. Ve slinutém spoji se mezi individuálními částicemi tvoří hranice zrn v důsledku nesouososti krystalů, které se nazývá desorientace zrn. Defektní charakter hranice zrn dovoluje tok hmoty s aktivační energií, jejíž hodnota leží obvykle mezi povrchovou a objemovou difuzí. Míra této difuze na slinování závisí na velikosti zrn nebo počtu zrn v jednotce objemu. Hmota se přesouvá podél hranice zrn a následně ukládá ve spoji (krčku). Z toho vyplývá, že hranice zrn mezi částicemi a vnitřní hranice zrn uvnitř částic působí jako anihilátory v důsledku skluzu a rotace (Cobleho teorie). V průběhu slinování se uskutečňuje přenos hmoty mezi póry prostřednictvím hranice zrn, což vede k jejich hrubnutí. Tento jev nastává v důsledku neefektivity anihilátorů, kdy se pevná struktura stává natolik silnou, že odolává dalšímu zhuštění. Vysoký diedrální úhel nasvědčuje, že hranice zrn jsou nízkoenergetické, což je příznivé pro další průběh slinování. Vysoká energie hranice zrn je prvotní příčinou simultánního růstu zrna během slinování. Tento jev lze eliminovat přidáním malého množství látky, která segreguje na hranicích zrn a sníží tak její povrchovou energii.

Plastický tok

U tohoto mechanismu dochází k pohybu dislokací vlivem napětí. Dislokace a vakance během slinování vzájemně reagují a zlepšují přenos hmoty. Pohyb dislokací může nastat:

- a) šplháním dislokací následkem absorpce vakancí, což vede k anihilaci vakancí a pohybu dislokací k novým skluzovým rovinám.
- b) skluzem dislokací následkem povrchového napětí převyšující deformační napětí při teplotě slinování.

Rychlost zhuštění v důsledku šplhání dislokací v závislosti na rychlosti eliminace pórů vyjadřuje rovnice (6):

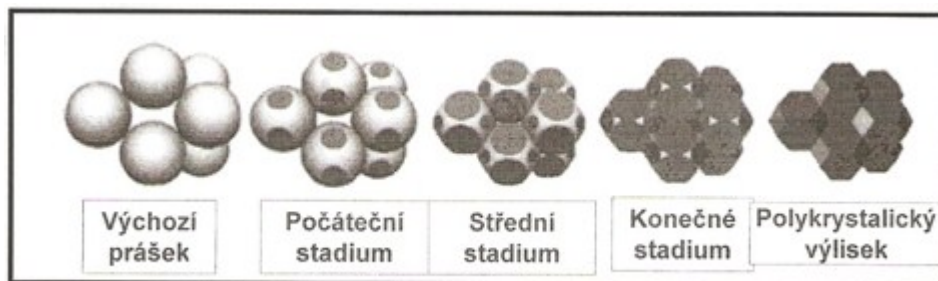
$$dV_p/dt = (\sigma_e \Omega D_v)/(kT L^2) \quad (6)$$

kde V_p je objemový zlomek porezity, t je čas, σ_e je efektivní povrchové napětí, Ω je objem atomů, D_v je difuzní koeficient, k je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota a L je průměrná vzdálenost mezi pohyblivými dislokacemi.

Efektivní difuzní koeficient je vyšší než objemový, zejména během výchozího ohřevu na slinovací teplotu, dokud bude aktivní hustota dislokací nejméně $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$, což vede k 10- až 100- násobnému zvýšení rychlosti slinování (rychlost růstu krčku) během počátečního stadia slinování. Plastický tok je významný na počátku slinování, kdy působí lisovací a tepelné napětí současně s napětím slinování. Dislokační tok může být vyvolán fázovou transformací během ohřevu, což je omezeno na polymorfní materiály.

2.1.1.2. Stadia slinování

V závislosti na podmínkách slinování mohou stadia slinování probíhat jinak u volného prášku než u deformovaných částic o vysoké hustotě. Teorie tvorby krčku vychází z předpokladu, že slinované částice jsou volné a v bodovém kontaktu. Za těchto podmínek budou probíhat všechna stadia slinování. U deformovaných částic o vysoké hustotě může první stadium chybět. Jednotlivá stadia slinování jsou znázorněna na Obr. 6.



Obr. 6 Stadia slinování

Adheze, přeskupení, zhušťování

Volné částice tvoří kontakty mezi sebou náhodně. Adheze nastává v důsledku slabých sil Van der Waalsových a aglomeračních. Stadium adheze nastává spontánně s tvorbou počátečního spoje. Nesouměrná rozmístění krčku jsou výsledkem rotace částice. Je to snaha o dosažení co největší hustoty zaplnění a nízkoenergetické struktury hranic zrn. Při rovnováze v procesu slinování zrna rotují nebo se kroutí jako odpověď na točivý moment generovaný nerovnovážnými povrchovými energiemi, nehomogenním uspořádáním a rozdílnou krystalo-

grafickou orientací v místě dotyku. Zhuštění vede k opožděné tvorbě nových kontaktů, které se začínají slinovat později ve srovnání s primárními kontakty.

Překrývání jednotlivých stadií slinování je znázorněno na Obr. 7.

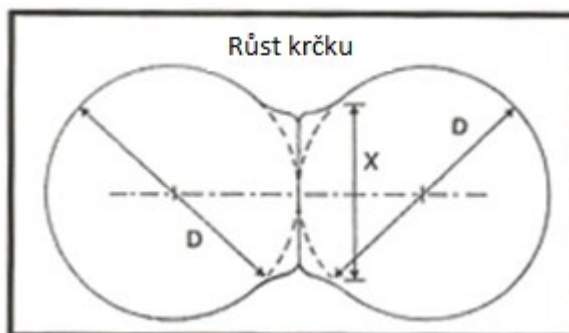


Obr. 7 Překrývání jednotlivých stadií slinování. Šipky označují body, kde se vytvořily nové kontakty.

Počáteční stadium slinování

V počátečním stadiu dochází k růstu slinovaného spoje z výchozích kontaktů mezi částicemi volného prášku. Velikost krčku v tomto stadiu je dostatečně malá, takže sousední krčky rostou nezávisle na sobě.

Výchozí stadium je ukončeno při poměru velikosti krčku $X/D \approx 0,3$ (Obr. 8).



Obr. 8 Růst krčku

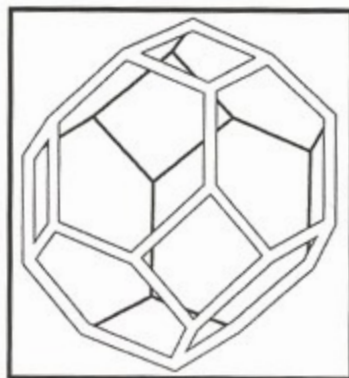
Střední stadium slinování

Střední stadium je nejvýznamnější z hlediska stanovení vlastností slinovaného výlisku. Je charakterizováno zakulacováním pórů, zhuštěním a růstem zrn. Geometrie slinování předpokládá, že jsou póry umístěny na hranicích zrn o tvaru tetrakaidekahedronu (Obr. 9).

Rychlost zhuštění závisí na difuzi vakancí a je dána vztahem (7)

$$Dp/dt = J A N \Omega \quad (7)$$

kde J je difuzní tok, A je oblast, přes kterou difuze působí, Ω je objem atomů a N je počet pórů v jednotce objemu.



Obr. 9 Zrno o tvaru tetrakaidekahedronu (čtrnáctistěn)

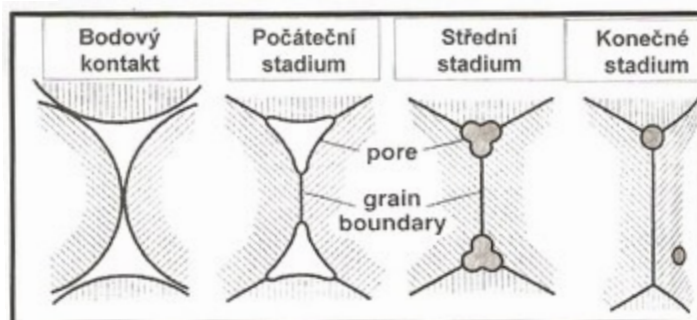
Závěrečné stadium slinování

Závěreční stadium slinování je pomalý proces, charakterizovaný smršťováním izolovaných, sférických pórů následkem objemové difuze. Vakance musí být difundovány z póru do okolí hranic zrn, aby smršťování mohlo dále pokračovat. Prodloužený ohřev a zhrubnutí pórů způsobí, že průměrná velikost pórů se zvýší, zatímco počet pórů se sníží. Rozdíly v zakřivení pórů vedou k růstu větších pórů na úkor menších, méně stabilních pórů (Ostwaldovo zrání). Jestliže je v póru uzavřen plyn, pak rozpustnost plynu v matrici bude ovlivňovat i rychlost eliminace pórů. V konečném stadiu slinování musí být póry evakuovány. Rychlost eliminace pórů v konečném stadiu závisí na povrchové energii γ a tlaku plynu v pórech P_g . Je-li uzavřen plyn v póru, bude se rychlost zhuštění blížit 0. V tomto případě je vhodná aplikace vakuového slinování.

Ve většině materiálů závisí výsledná distribuce velikosti pórů na distribuci velikosti částic a hustotě zaplnění výchozích částic prášku. Velikost pórů během slinování je dána složitými vzájemnými reakcemi v průběhu procesů zhrubnutí, koalescence a smrštění. S delší dobou slinování dochází k hrubnutí pórů, protože lokální koncentrace vakancí závisí na obrácené hodnotě poloměru póru.

2.1.1.3. Struktura pórů v procesu slinování

Bodový kontakt mezi částicemi roste do tvaru krčku. Po počátečním stadiu závisí rychlost slinování na hranicích zrn a tvaru pórů. Na počátku středního stadia jsou póry umístěny na hraních zrn. S postupujícím procesem slinování se póry přibližují cylindrickému tvaru, který vede ke zhuštění a zmenšení poloměrů pórů (Obr. 10).

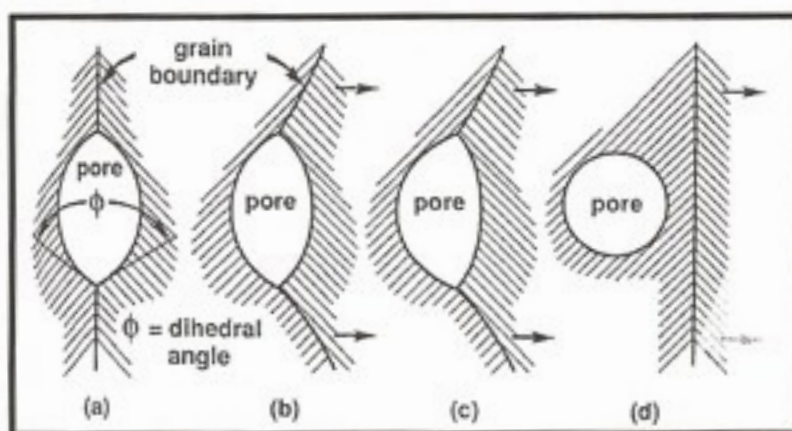


Obr. 10 Struktura pórů v procesu slinování

V pozdějším stadiu slinování může mít vzájemná reakce mezi póry a hranicemi zrn tři formy:

- póry brzdí růst zrn.
- póry jsou vlečeny pohybujícími se hranicemi.
- hranice se oddělují od pórů, které se následně izolují uvnitř zrn (póry se pohybují pomaleji než hranice zrn).

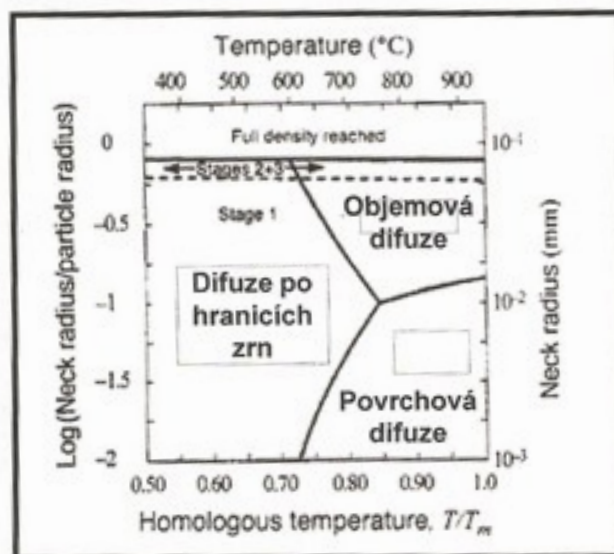
Velikost zrna a pórovitost se výrazně mění s teplotou. Kombinace velkých pórů a velkých zrn vede k odtržení pórů od hranic (Obr. 11). Pro zamezení odtržení pórů musí být póry dostatečně pohyblivé, aby se mohly pohybovat současně s hranicemi zrn.



Obr. 11 Reakce mezi póry a hranicemi zrn

2.1.1.4. Slinovací diagramy

Slinovací diagramy znázorňují závislost hustoty nebo velikosti krčku na teplotě v podmínkách izotermického slinování pro různé časy (Obr. 12). Kombinují různé mechanismy slinování se změnou geometrie, aby ukázaly vliv hlavních proměnných procesu.



Obr. 12 Slinovací diagram Ag-prášku o velikosti 100 μm

Hranice mezi jednotlivými mechanismy slinování identifikuje stejnou rychlost slinování dvou sousedních mechanismů. U kovových materiálů je dominantní difuze po hranicích zrn a povrchová difuze, zejména pro malé částice. Oba tyto mechanismy vykazují silnou závislost na velikosti částic.

2.1.1.5. Vliv lisování na proces slinování

Lisování prášku před slinováním snižuje pórovitost, zatímco hustota dislokací v prášku stoupá. V důsledku nižší pórovitosti dochází během slinování i k menšímu smrštění. Vyšší hustota dislokací přispívá ke zvýšení rychlosti slinování v počáteční fázi. Smrštění během slinování se mění nepřímo s hustotou výlisku. Vlivem gradientů hustoty v lisovaném materiálu dochází k anizotropnímu smrštění, které deformuje finální tvar (Obr. 13).



Obr. 13 Vliv smrštění na tvar výlisku

2.1.2. Slinování v tuhém stavu – vícesložkový systém

Rozlišujeme tři možné typy slinovaných struktur:

- a) směs prášků stejného složení o různé velikosti částic (vysoká hustota zaplnění)
- b) tuhé roztoky (homogenizace práškové směsi difuzní cestou)
- c) kompozity (slinování dvou různých fází)

Ve vícesložkových systémech probíhá slinování rozdílným způsobem podle druhu systému. Jestliže fáze ve směsi prášků se při teplotě slinování nenacházejí v rovnováze, pak slinování probíhá nejen snahou snížení volné povrchové energie a hustoty poruch, ale bude záviset i na procesech heterodifuze přibližujících se k rovnováze systému. Obecně je možno říci, že volná energie systému se snižuje vyrovnáváním gradientů koncentrací. Z hlediska různých vlastností těchto složek může jejich interakcí docházet ke kladnému popřípadě zápornému ovlivnění konečných hodnot výrobku. Různá hodnota koeficientu teplotní roztažnosti vede k vzniku teplotních pnutí při ochlazování ze slinovací teploty. Systém můžeme rozdělit na dva typy:

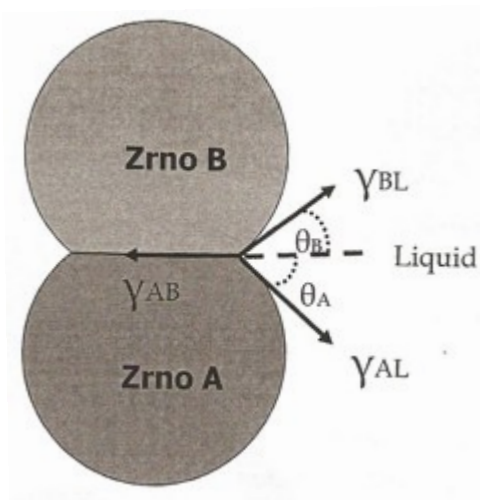
- a) slinování bez přítomnosti tekuté fáze
- b) slinování s přítomností tekuté fáze

Jestliže složky systému jsou vzájemně plně nebo částečně rozpustné, pak proces slinování se překrývá s homogenizací a vytvářením nových fází.

2.1.3. Slinování za vzniku kapalné fáze

Do této skupiny patří slinuté karbidy, antifrikční materiály na bázi Cu-Pb apod. Tyto systémy se vyznačují lepší slinovatelností v porovnání s předcházejícími systémy. Aktivační energie základního kovu na rozhraní kov-tekutá fáze je nižší než aktivační energie na rozhraní základní kov-atmosféra. Transport hmoty základního kovu se nerealizuje povrchovou difuzí, ale přes celou tekutou fázi. Při teplotě slinování musí existovat určitá omezená rozpustnost základního kovu v tekuté fázi. Usnadnění difuzních procesů má za následek intenzivní zmenšení pórovitosti, což vede ke značnému smrštění. Účinkem kapilárních sil vyplní tekutá fáze především póry, takže základní kov tvoří víceméně souvislý skelet, zejména je-li rozpustnost obou složek vzájemně značně omezená. Pro slinování za přítomnosti tekuté fáze je důležité, aby smáčivost tuhé fáze tekutou fází byla co největší, což představuje nulový úhel smáčení. Malý úhel smáčení zajišťuje proniknutí taveniny mezi slinované částice.

Ve výchozí fázi slinování se hranice zrn v důsledku smáčení taveninou bortí a polykrystalická částice se rozdělí na jednotlivé krystaly (částice). Tento proces se nazývá reprecipitace. Vzniklé nové částice následně sferoidizují a zhrubnou. Smáčení hranic zrn nastává, jestliže úhly θ_A a θ_B se blíží nule (Obr. 14).

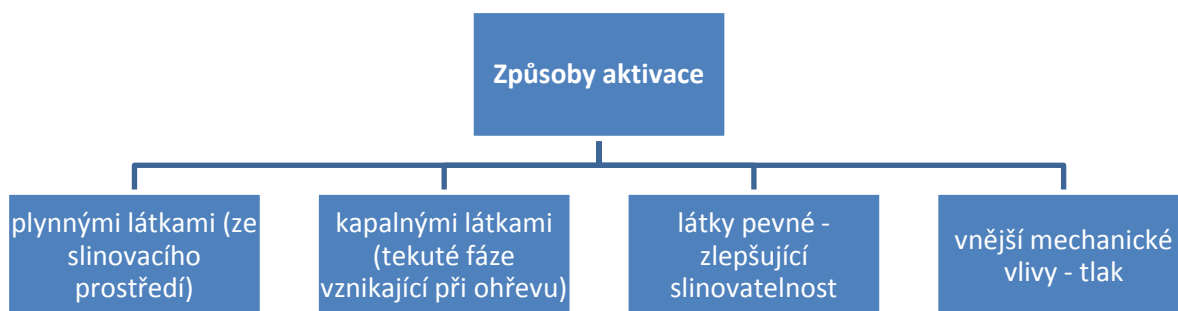


Obr. 14 Úhel smáčení hranic zrn

Při splnění výše uvedené podmínky budou jednotlivé částice dokonale pokryté tekutou fází, která je navzájem odděluje a spojuje. Smáčivost je možné ovlivnit legujícími přísadami. Slinování v systému s tekutou fází značně urychluje proces slinování.

2.1.4. Aktivované slinování

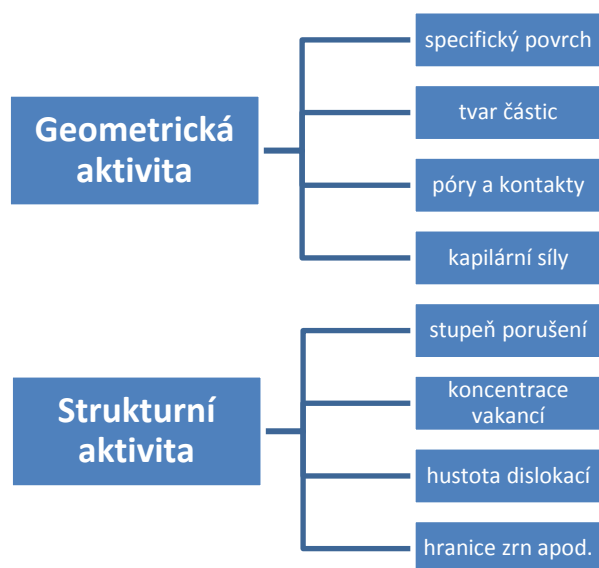
Principem tohoto systému je slinování za současného působení zvláštních činitelů urychlujících pochod slinování. Přehled způsobů aktivace slinování je znázorněn na Obr. 15.



Obr. 15 Způsoby aktivace slinování

Aktivita práškovitého výlisku

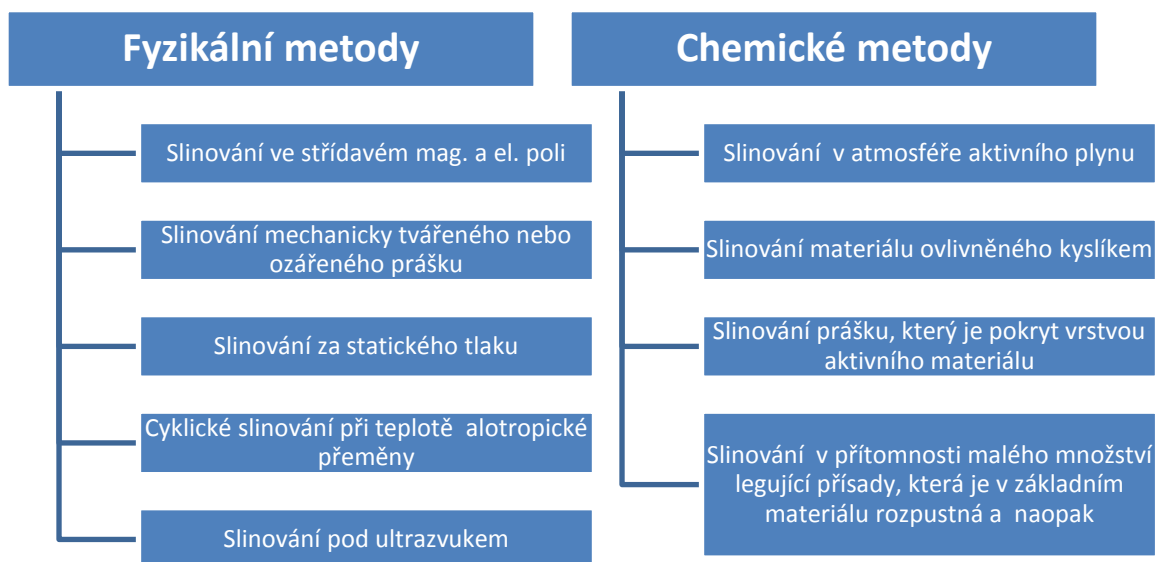
U krystalických látek se uplatňuje geometrická i strukturní aktivita (Obr. 16), u amorf-
ních látek se uplatňuje pouze strukturní aktivita (Obr. 16).



Obr. 16 Typy aktivací slinování

Metoda aktivace procesu slinování

Tento krok spočívá ve vědomém použití fyzikálních a chemických metod aktivace procesu slinování (Obr. 17). Dochází k zesílení strukturní aktivity a tím i kinetiky základních procesů slinování. Zkracuje se doba potřebná k dosažení požadované hustoty a pevnosti. Zlepšují se vlastnosti nebo se snižuje teplota slinování. Jedním ze způsobů aktivace je stupňovitý ohřev.



Obr. 17 Metody aktivace slinování

2.1.5. Selektivní laserové slinování

Jedná se o metodu schopnou vytvořit model pomocí velmi přesného spékání práškových tavitelných materiálů, což umožňuje využití širokého spektra materiálu jako například: ocel, titan, různé slitiny a kompozity aj. Tato metoda dokáže, v závislosti na použitém materiálu, dosáhnout materiálových vlastností srovnatelných s konvenčními výrobními metodami.

Model vzniká po vrstvách tak, že ve stlačené vrstvě prášku vznikne tvar dané vrstvy modelu vykreslením pomocí laserového paprsku, který v místě působení prášek roztaví nebo zapeče. Po dokončení vrstvy je plošina, na které model vzniká, snížena o tloušťku jedné vrstvy. Poté je ze zásobníku nanесena další vrstva prášku, která je následně stlačena na úroveň horní hrany pracovního prostoru válce a celý proces se opakuje. Přičemž nezpracovaný stlačený prášek zastupuje roli podpůrné konstrukce. Po zhotovení součásti je, vzhledem ke schodovité struktuře, nutná povrchová úprava. Pomocí této metody lze vytvořit modely dosahující dostatečné mechanické odolnosti například k výrobě forem pro výrobu plastových součástek vstřikováním nebo lisováním.

2.1.6. Matematické modelování slinování tavných nádob z SiO_2

Během slinování keramický materiál získává svoji pevnost, resp. mez pevnosti v ohybu, a proto je to jedna z nejdůležitějších částí celého procesu výroby keramiky. Slinovací proces je charakterizován změnami mikrostruktury materiálu stejně jako makroskopickým smrštěním a deformací tvaru.

K dosažení finální fáze výroby tavných nádob z SiO_2 , které se používají při produkci solárních panelů, se aplikuje model kontinuity slinování. Tavné nádoby se vyrábějí z tavené siliky odléváním silika suspenze, sušením a slinováním při teplotě kolem $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Tyto speciální tavné nádoby mají zaoblený pravoúhlý tvar, a proto jsou více náchylné k deformacím struktury než kulaté tavné nádoby [14].

Matematický model slinování byl formulován v makroskopickém přístupu, který následuje reologickou teorii slinování. Teorie je založena na konceptu všeobecného viskózního toku porézních těles.

Deformace při slinování je vyjádřena vztahem (8)

$$\sigma = D(\varepsilon^{\text{tot}} - \varepsilon^S) \quad (8)$$

kde σ je tenzor napětí, ε^{tot} je celková deformace a ε^S je slinovací deformace. Základní rovnice pro lineární viskózní nestlačitelný materiál s póry je:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^S = \frac{\sigma'_{ij}}{2G} + \frac{\sigma_{kk}/3 - P_L}{3K} S_{ij} \quad (9)$$

kde $\dot{\varepsilon}_{ij}^S$ je derivační tenzor deformace díky (nepružnému, např. viskóznímu) slinování, (tečka nad symbolem odteď udává derivaci času), P_L je slinovací napětí, G a K jsou, v tomto pořadí, součinitele efektivní smykové a objemové viskozity a σ'_{ij} je parciální tenzor napětí, který se vypočte ze vztahu (10)

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \delta_{ij}\sigma_{kk}/3 \quad (10)$$

Slinovací napětí (nebo efektivní Laplaceův tlak P_L) pro porézní tělesa je vyjádřen [15]:

$$P_L = P_{L_0}(1 - \theta)^2 = \frac{3\alpha}{r_0}(1 - \theta)^2 \quad (11)$$

kde α (vlastnosti materiálu) je povrchové napětí a r_0 je typický poloměr reálných částic. Porozita θ je dána poměrem objemu pórů k celkovému objemu materiálu a je to v podstatě modelový parametr vypočítaný ze vztahu (12)

$$\dot{\theta} = (1 - \theta) \cdot \dot{\varepsilon}_{kk}^S \quad (12)$$

Efektivní smyková viskozita je rovněž odvozena v [15] jako

$$G = \eta_0(1 - \theta)^2 \quad (13)$$

zatímco efektivní objemová viskozita jako

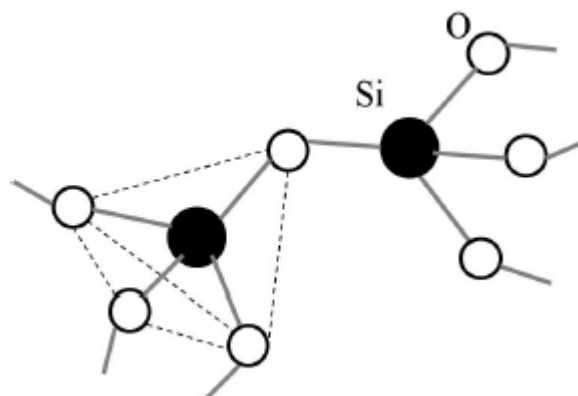
$$K = 2\eta_0 \frac{2(1-\theta)^3}{3\theta} \quad (14)$$

Rovnice (13) a (14) obsahují modul pružnosti ve smyku η_0 základního porézního tělesa a je funkcí teploty a porozity.

2.2. Amorfni SiO₂: struktura a bodové poruchy

Na rozdíl od krystalické struktury oxidu křemičitého je amorfni struktura SiO₂, též nazývaná *silika*, málo jasná. Nejúspěšnějším modelem popisujícím strukturu siliky je Zachariasenova teorie spojitě náhodné sítě (CRN = Continuous random network), která je založena na výsledcích rozptylu rentgenových paprsků a neutronů [3]. Dle tohoto modelu silika sdílí s α -

křemenem základní strukturní jednotku, ale liší se od krystalu náhodnou orientací s vzájemnou vazbou Obr. 18.



Obr. 18 Struktura modelu SiO_2 . Černé a bílé kruhy představují jednotlivé atomy křemíku a kyslíku

To znamená, že strukturní parametry, jako valenční úhly, jsou statisticky rozloženy v silice. Například úhel $\text{Si} - \hat{\text{O}} - \text{Si}$ se může pohybovat mezi 120° až 180° místo předpokládané fixní hodnoty 144° [5]. Struktura popsaná tímto modelem je amorfní, jakmile postrádá translační stálost. Výsledkem je uspořádání na dlouhou vzdálenost. Byla prokázána solidní shoda mezi známými vlastnostmi siliky a současnými výsledky množství kalkulací pomocí tohoto typu modelu [6-11]. Na druhou stranu to, že amorfní a krystalické formy SiO_2 sdílejí stejné uspořádání na krátkou vzdálenost, vysvětluje podobnosti mezi některými společnými vlastnostmi. To, že jejich kovalentní vazby garantují dobrou mechanickou odolnost, zatímco široké zakázané pásmo ($\sim 9\text{eV}$) určuje vysokou optickou průhlednost od infračervené až k ultrafialové oblasti a nízkou elektrickou vodivost [12]. Tyto charakteristické vlastnosti učinily siliku jednu z nejpoužívanějších materiálů v mnoha oblastech moderních technologií jako je optoelektronika a mikroelektronika, stejně jako v produkci optických vláken, fotonických krystalových vláken a nanovláken a v neposlední řadě také v produkci tavných nádob pro výrobu solárních panelů [13]. Navíc, kvůli její velmi jednoduché chemické struktuře, je obvykle silika považována za modelový systém pro studii vlastností amorfních materiálů. Tyto skutečnosti udržují zájem o $a\text{-SiO}_2$ po mnoho let.

Zvláštní pozornost byla vždycky věnována studii vlastností z hlediska bodových poruch v silice. Díky skutečnosti, že výskyt bodových poruch, často spojený s aktivitami optické absorpce (OA) a fotoluminiscence (PL), může kompromitovat charakteristické vlastnosti materiálu. V soustavě ideální „pravidelné“ struktury pro amorfní systém, popsané například pomocí modelu CRN, je bodová porucha definována jako odchylka od takové struktury, jejíž typické rozměry jsou v řádu meziatomární vzdálenosti [4].

Bodové poruchy můžeme zařadit do dvou odlišných kategorií:

- vnitřní poruchy obsahující pouze atomy, které tvoří materiál (např. vakance).
- vnější poruchy obsahující také odlišné atomy (např. substituční atomy jako germanium místo křemíku v síťovém uspořádání).

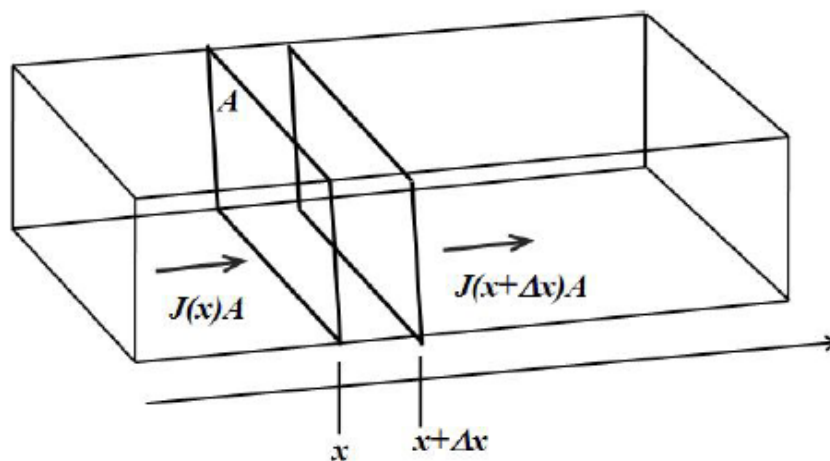
Mnoho bodových poruch v silice je vyvoláno během její výroby.

2.3. Difuze v pevných látkách

Difuze je přenosový děj, při němž dochází k přemístění difundující látky základním materiálem - většinou z míst, kde je difundující látky více do míst, kde je jí méně (koncentrační spád). Difuzní děj je charakterizován velikostí toku látky (obvykle se označuje písmenem J) přenesené za jednotku času jednotkovou plochou. Vztah mezi tokem a gradientem koncentrace je dán prvním Fickovým zákonem difuze. Pokud změna koncentrace, a následně difuze, je ve směru x , můžeme napsat první Fickův zákon

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (15)$$

kde c je koncentrace difundujících částic. Rovnice (14) může být považována za definici kvantity D , zvané koeficient difuze.



Obr. 19 Difuze látky do prostoru

Podíváme se na Obr. 18, abychom mohli popsat závislost difuzního procesu na čase. Rychlost změny koncentrace uvnitř desky $A\Delta x$ mezi x a $x + \Delta x$ může být napsána jako

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = J(x,t)/\Delta x - J(x + \Delta x, t)/\Delta x \quad (16)$$

kde první výraz na pravé straně vysvětluje nárůst koncentrace v desce kvůli difuznímu toku zleva, zatímco druhý výraz objasňuje pokles koncentrace kvůli odtoku zprava.

Použitím prvního Fickova zákona a zpětnou substitucí v rovnici (16) dostaneme

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (17)$$

Rovnice (17) se také nazývá druhý Fickův zákon [24, 25].

Empiricky bylo zjištěno, že závislost difuzního koeficientu D na teplotě může být vyjádřena pomocí Arrheniova vztahu

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (18)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota. Frekvenční faktor D_0 a aktivační energie E_a jsou parametry, které závisí na difundující molekule a složení tuhé látky, ale nejsou závislé na teplotě.

Abychom vysvětlili fakt, že difuze pevných látek je aktivovaný proces, vyplatí se uvažovat o difuzním procesu z mikroskopického hlediska. Atomy nebo molekuly v pevné látce mohou přeskóčit z jednoho místa na druhé díky teplotnímu kmitání atomů v mřížce, které vyvolává difuzi. Existuje několik možných mechanismů difuze. V případě, že difundující látka přeskóčí do vakance látky, mluvíme o vakantním mechanismu difuze. Pokud místo toho přejde z intersticiální polohy do sousední polohy bez jakékoli permanentně přemísťující se matice atomu, jedná se o intersticiální mechanismus difuze. Vakantní mechanismus je účinný především v kovech a slitinách a v mnoha iontových sloučeninách, kdežto intersticiální mechanismus dominuje v nekovových látkách, jako je silika.

Vraťme se k fyzikálnímu významu existence aktivační energie pro difuzi a podívejme se na intersticiální mechanismus difuze, který hraje významnou roli v nekovových látkách. Aktivační energie se dá vysvětlit jako energie potřebná k přeskóčení z intersticiální polohy do jiné intersticiální polohy. Aby k tomu mohlo dojít, v podstatě, difundující molekula musí překonat potencionální bariéru, která koresponduje s novým geometrickým uspořádáním okolní mřížky atomů.

V souladu s tímto modelem je možné považovat aktivační energii za stejnou s energií nezbytnou k rozšíření sférické dutiny z poloměru r_D na r . Tato aktivační energie může být zapsána jako

$$Q = E_a = 8\pi G r_D (r - r_D)^2 \quad (19)$$

kde G je modul pružnosti ve smyku pro sklo, r_D představuje původní poloměr intersticiální dutiny a r poloměr difundující molekuly. Co se týče siliky, lepší shody s experimentálními daty je dosaženo změnou faktoru 8 na 4, pravděpodobně protože v otevřené struktuře siliky je přetvárná energie nižší než v kapalině, pro kterou byla rovnice (19) odvozena. Otevřenost matice siliky rovněž vysvětluje experimentální důkaz obvykle nižších hodnot aktivační energie pozorovaných při difuzi dané molekuly siliky ve vztahu k jiným pevným látkám. Rovnice (19) také ukazuje, že čím menší difundující látka, tím nižší aktivační energie.

V rámci mikroskopického popisu difuzních procesů mohou hrát roli vlivy tlaku. V podstatě, vezmeme-li v potaz schéma intersticiální difuze, je celkem patrné, že silné strukturální změny způsobené tlakem mohou vést k změnám ve velikosti a počtu intersticiálních poloh a následkem toho ke změně účinnosti difuze. Detailní model struktury pevných látek a mechanismu difuze vede k přesnému vztahu mezi D a podílem neobsazených intersticiálních poloh a pravděpodobnostem pro přeskok molekuly na partikulární místo. Ovšem bylo by nezbytné získat kvantitativní odhad změn difuzního koeficientu kvůli působícímu tlaku. Bohužel takové vztahy jsou obvykle k dispozici pro jednoduché systémy (kov, dvousložkové slitiny), ale jsou stěží dosažitelné pro složité a neuspořádané struktury jako je silika.

Difuzní parametry některých chemických látek v silice jsou uvedeny v Tab. 1, jak je uvedeno v literatuře [16-22].

Tab. 1 Difuzní parametry chemických látek v amorfním SiO_2 . Frekvenční faktory a aktivační energie jsou uvedeny společně s difuzními koeficienty vypočítanými při pokojové teplotě použitím rovnice (18)

Molekula	$D_0[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$	$E_a[\text{eV}]$	$D_{\text{room}}[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$
H	$1 \cdot 10^{-4}$	0,18	$9,5 \cdot 10^{-8}$
H_2	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,45	$1,5 \cdot 10^{-11}$
H_2O	$1 \cdot 10^{-6}$	0,79	$5,3 \cdot 10^{-20}$
O_2	$2,9 \cdot 10^{-4}$	1,17	$5,9 \cdot 10^{-24}$
He	$3 \cdot 10^{-4}$	0,24	$2,8 \cdot 10^{-8}$

2.4. Difuze a reakce

Až do teď jsme popisovali difuzní jev bez vzájemného působení mezi difundující látkou a mřížkou. Typickým příkladem chemické reakce probíhající během difuze pevných látek je difuze vodíku v křemíku [23]



Dalším příkladem je rozpouštění a difuze vodní páry na oxidy, jako křemenné sklo, a jeho reakce s mřížkou [23]



Když je rychlost difuze ovlivňována odsunem nebo přisunem reagujících látek, je potřeba diskutovat případy, ve kterých probíhají reakce mezi mřížkou a difundujícími molekulami. Rozlišujeme dvě různé situace:

- a) reakce vede k rovnováze v každém místě pevné látky (lokální rovnováha).
- b) rovnováhy mezi rozpuštěnými molekulami a reakčním produktem není dosaženo v každém bodě (procesy nejsou v lokální rovnováze) [23].

Budeme brát v úvahu pouze případ lokální rovnováhy, zatímco nerovnovážný případ není potřebný pro pokračování této diskuse. K objasnění případu lokální rovnováhy použijeme jako příklad reakci (21). Když se vrátíme k Obr. 19, můžeme odvodit diferenciální rovnici pro případ difuze plus reakce. V podstatě, vedle přispění vcházejícího a vycházejícího difuzního toku z desky, který už brala v úvahu rovnice (17), musíme v tomto případě také vzít v úvahu odsun nebo tvorbu difundujících látek v desce (v našem příkladu je to H_2O). Pokud nazveme r koncentrací reakčních produktů (v našem příkladu OH skupiny), výraz $(\partial r / \partial t)$ se musí odečíst od rychlosti změny difuzního toku vyjádřené rovnicí (17). Výsledkem je rovnice

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial r}{\partial t} \quad (22)$$

K vyřešení této rovnice je třeba znát vztah mezi c a r . V našem případě se jednoduchá závislost

$$r = K_1 c \quad (23)$$

aplikuje, a z rovnice (22) vyplývá rovnice (24)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1+K_1} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (24)$$

Rovnice (24) má stejné analytické hledisko jako rovnice (17), ale pro efektivní difuzní koeficient $D_e = D/(1 + K_1)$. Z toho je evidentní, že na základě rovnice (23), u které v případě $K_1 \approx 0$, např. pokud koncentrace rozpuštěných látek c je mnohem větší než koncentrace reakčních skupin r , difuzní proces není významně ovlivňován reakcí ($D_e \approx D$). Na druhou stranu vysoká koncentrace reakčních skupin vede k snížení efektivního difuzního koeficientu. U mnoha reakcí jednoduchá lineární závislost (23) neseď. Více rozšířený vztah mezi c a r je [23]

$$r^n = K_n c \quad (25)$$

V případě našeho příkladu (reakce 21), $n = 2$ a $r \gg c$, a efektivní difuzní koeficient získá tvar [23]

$$D_e = \frac{2rD}{K_2} \quad (26)$$

V případě $n = 2$ je efektivní difuzní koeficient D_e přímo úměrný koncentraci reagujících skupin r .

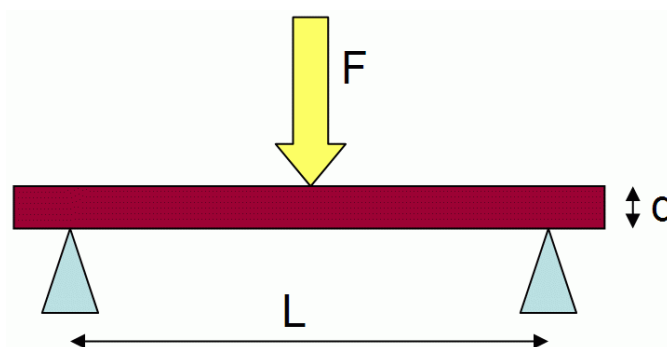
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Realizace experimentu

Stanovení pevnosti v ohybu se realizovalo v třibodovém uspořádání (Obr. 20), přičemž pro výpočet pevnosti v ohybu byl použit vztah (27)

$$\sigma = \frac{3FL}{bd^2} \quad (27)$$

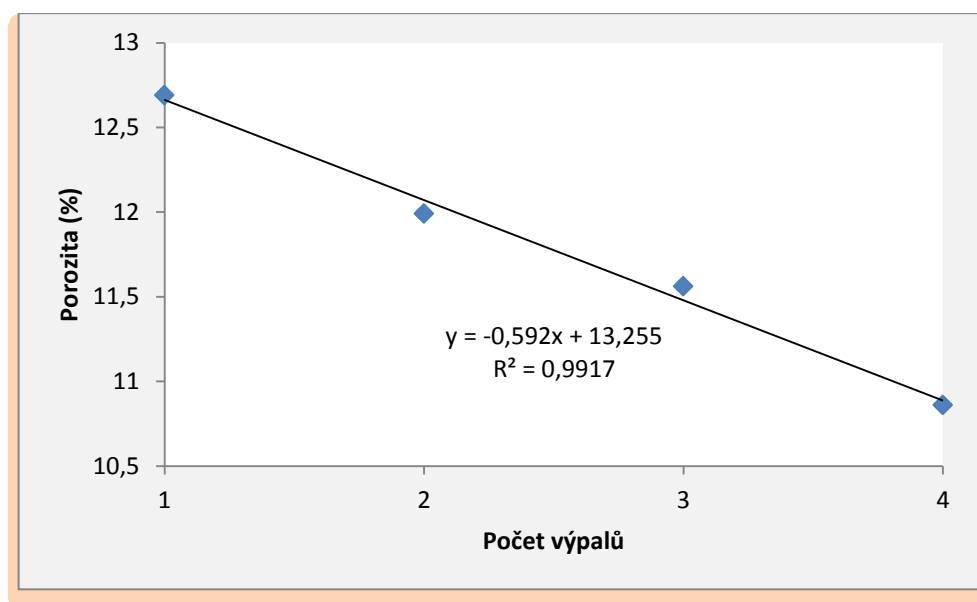
kde $\sigma[Pa]$ je pevnost v ohybu, $F[N]$ je působící síla, $L[m]$ je vzdálenost mezi podpěrami vzorku, $b[m]$ je šířka vzorku a $d[m]$ je tloušťka vzorku.



Obr. 20 Třibodové uspořádání zkoušky pro stanovení pevnosti v ohybu

3.2. Statistické vyhodnocení pevnosti v ohybu

Z provedených zkoušek pevnosti v ohybu a stanovení porozity je patrné, že existuje velmi silná negativní korelace mezi počtem výpalů a výslednou porozitou zkušební tyče, což je patrné z Obr. 21



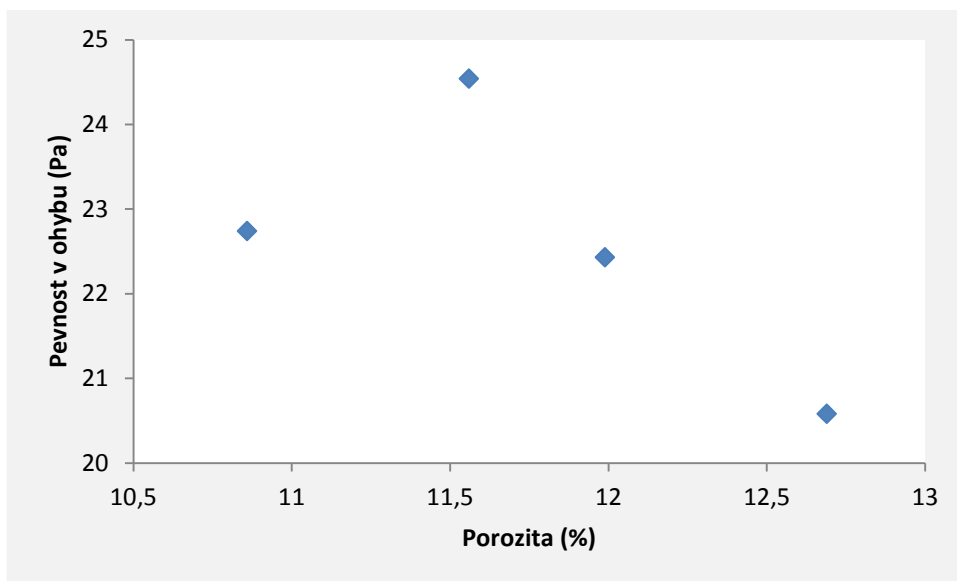
Obr. 21 Závislost porozity vypálených tyčí z amorfního SiO_2 na počtu výpalů

Poněkud komplikovanější je interpretace závislosti pevnosti v ohybu na počtu výpalů, a to z toho důvodu, že pevnost v ohybu během prvních tří výpalů roste, ale posléze je po čtvrtém výpalu dosaženo hodnoty nižší. Naměřená data jsou uvedena v Tab. 2

Tab. 2 Shrnutí pevnostních charakteristik tyčí z amorfního SiO_2 ($n=4$; pro každý počet výpalů)

Počet výpalů	σ [MPa]	SD[MPa]	Rozpětí [MPa]
1	20,58	1,15	2,1
2	22,43	7,98	17,06
3	24,54	5,86	12,67
4	22,74	5,04	10,27

Tento výsledek lze interpretovat tak, že stanovení pevnosti v ohybu se realizovalo na relativně malém počtu vzorků ($n=4$), přičemž je všeobecně známo, že keramické materiály se vyznačují velkou variabilitou mechanických vlastností, což je patrné především z velkého rozpětí vypočtených hodnot pevnosti v ohybu (rozdíl maximální a minimální hodnoty pro každý datový soubor). Ze stejného důvodu nelze prokázat očekávanou přibližně lineární závislost mezi porozitou a pevností v ohybu (Obr. 22)



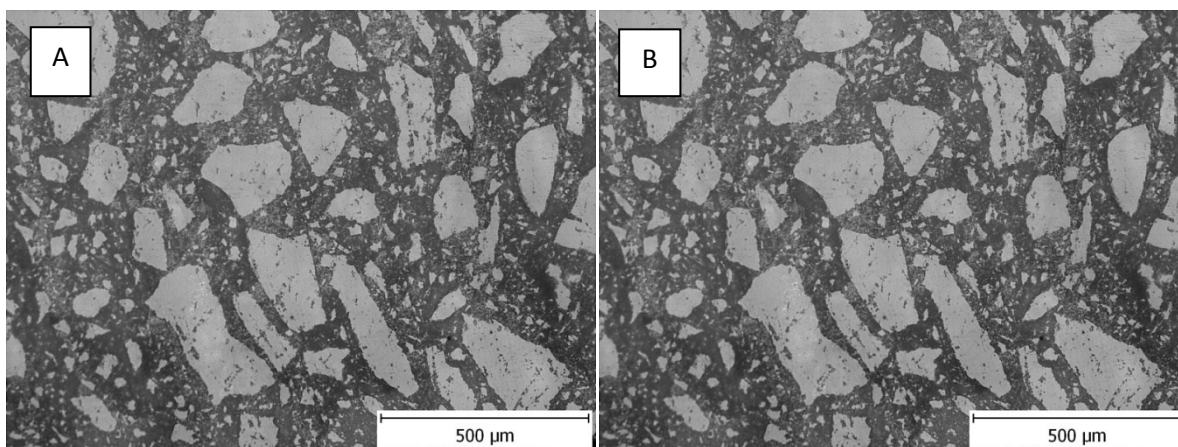
Obr. 22 Závislost pevnosti v ohybu vypálených tyčí z amorfního SiO_2 na porositě

Stejně jako v případě závislosti pevnosti v ohybu na počtu výpalů lze konstatovat, že uvedená data by bylo možné proložit polynomem druhého, případně třetího řádu, nicméně vypovídací schopnost takto predikovaného modelu by byla značně pochybná.

Na základě výše uvedených dat je možné konstatovat, že střední hodnoty pevnosti v ohybu a porozity jsou plně v souladu s technickými specifikacemi, resp. splňují požadavky kladené na mechanické vlastnosti výrobků.

3.3. Metalografické hodnocení

Metalografická analýza byla provedena za účelem studia strukturních změn, ke kterým může docházet v průběhu jednotlivých výpalů. Z Obr. 23 nejsou patrné žádné zásadní rozdíly, které by poukazovaly na rozdíly ve velikosti a distribuci jednotlivých zrn, případně pak na výraznější výskyt oblastí se zvýšenou pórovitostí. Je možné se domnívat, že je to způsobeno poměrně nízkou teplotou slinování ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), kterou není možné nadále zvyšovat, jelikož u amorfního SiO_2 dlouhodobě (několik hodin) vystaveného vyšším teplotám hrozí, že dojde k heterogenní nukleaci kristobalitu, který je z hlediska užitných vlastností výrobku krajně nežádoucí. Navíc, zkušební tyče se vyznačovaly relativně vysokou porozitou již před samotným slinováním, a to z toho důvodu, že technologie výroby zahrnuje odlévání SiO_2 za studena na místo, obzvláště u keramických materiálů, obvyklého lisování.



Obr. 23 Metalografické snímky zkušebních tyčí z amorfního SiO_2 , které prošly výpalem jednou (A) a čtyřikrát (B).

4. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium vlivu distribuce zrn amorfního SiO_2 na kinetiku slinování. V rámci realizace experimentu byly odlity zkušební tyče (suspenze vyrobena z SiO_2 dle standardních technologických postupů) za studena a po vytvrnutí byly tyto tyče vysušeny. Poté byl proveden různý počet výpalů u jednotlivých zkušebních tyčí. Dalším krokem bylo provedení zkoušky pevnosti v ohybu a měření porozity zkušebních tyčí. Posledním krokem experimentu bylo provedení metalografické analýzy struktury na lomových plochách zkušebních tyčí.

Statistickým vyhodnocením zkoušek pevnosti v ohybu byla zjištěna silná negativní korelace mezi počtem výpalů a výslednou porozitou zkušebního tělesa, zatímco závislost pevnosti v ohybu na počtu výpalů nelze jednoznačně prokázat, a to z toho důvodu, že pevnost v ohybu během prvních tří výpalů roste, ale posléze je po čtvrtém výpalu dosaženo hodnoty nižší. Ze stejného důvodu nelze prokázat očekávanou přibližně lineární závislost mezi porozitou a pevností v ohybu.

Na základě výše uvedených dat je možné konstatovat, že střední hodnoty pevnosti v ohybu a porozity jsou plně v souladu s technickými specifikacemi, resp. splňují požadavky kladené na mechanické vlastnosti výrobků.

Z hlediska samotného procesu výroby je zjištění z metalografické analýzy velmi pozitivní, jelikož signalizuje, že v případě nedodržení technologické kázně je možné provést jeden případně více opakovaných výpalů, aniž by to mělo signifikantní vliv na mechanické a strukturní parametry finálního výrobku.

5. LITERATURA

- [1] Hlaváč J.: Základy technologie silikátů, SNTL, Praha 1988.
- [2] Reiterer M.W., Ewsuk K.G.: An Analysis of Four Different Approaches to Predict and Control Sintering. The American Ceram. Soc., 92(7), 1419 - 1427, Minnesota, 2009.
- [3] W.H. Zachariasen. J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [4] Nuccio, L.: Diffusion of small molecules in amorphous SiO₂: effect on the properties of the material and on its point defects. Ministero dell'Università e della Ricerca, Palermo, 2009.
- [5] R.L. Mozzi and B.E. Warren. J. Appl. Cryst. 2, 64 (1969).
- [6] A.S. Mysovsky, P.V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A.H. Edwards, and A.L. Shluger. Phys Rev. B 69, 085202 (2004).
- [7] R.M. VanGinhoven, H. Jansson, and L.R. Corrales. Phys. Rev. B 71, 024208 (2005).
- [8] C.-L. Kuo and G.S. Hwang. Phys. Rev. Lett. 97, 066101 (2006).
- [9] T. Uchino and T. Yoko. Phys. Rev. B 74, 125203 (2006).
- [10] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto, and M. Kohyama. Phys. Rev. B 69, 195204 (2004).
- [11] L. Martin-Samos, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, G. Roma, N. Richard, E. Anglada, and E. Artacho. Phys. Rev. B 71, 014116 (2005).
- [12] R.A.B. Devine, J.-P. Duraund, and E. Dooryhee, editors. Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide. John Wiley and Sons, New York, (2000).
- [13] G. Pacchioni, L. Skuja, and D.L. Griscom, editors. Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology. Kluwer Academic Publishers, USA, (2000).
- [14] Bethers, U. et al.: Mathematical Modelling of Sintering of SiO₂ Crucibles. Inter.Sci. Colloquium. Riga, 2006.
- [15] Olevsky, E. A., *Theory of Sintering: From Discrete to Continuum*, Materials Science and Engineering, R23, 1998, pp. 41-100, 1998.
- [16] D.L. Griscom. In Structure and bonding in noncrystalline Solids, G.E. Walrafen and A.G. Revesz, editors, 369-383. Plenum Publishing Corporation, (1986).
- [17] D.L. Griscom. J. Non-Cryst. Solids 68, 301 (1984).
- [18] F.J. Norton. Nature 191, 701 (1961).
- [19] D.L. Griscom. J. Appl. Phys. 58, 2524 (1985).
- [20] J.E. Shelby. J. Appl. Phys. 48, 3387 (1977).
- [21] R.W. Lee. J. Chem. Phys. 38, 488 (1963).
- [22] D.E. Swets, R.W. Lee, and R.C. Franck. J. Chem. Phys. 34, 17 (1961).

- [23] R.H.Doremus. Diffusion of reactive molecules in solids and melts. John Wiley and Sons, New York, (2002).
- [24] P.W.Atkins. Physical Chemistry. Oxford University Press, (1978).
- [25] P.G.Shewmon. Diffusion in solids. McGraw-Hill Book Company, (1963).